Chemie:

# Bildung und Umsetzungen des l-Menthyl- und d-Neomenthylchlorids

---

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Dipl.-Chemiker
**Hubertus Pietrzok**
aus Glogau

Breslau 1940

Dissertationsdruckerei R. Nischkowsky (v. Heydebrand)

Referent: Prof. Dr. W. Hückel.

Korreferent: Prof. Dr. Jul. Meyer.

---

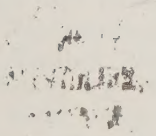
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1939.

---

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Mutter



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545813_0138

## Theoretischer Teil.

Bei der Umsetzung des Toluolsulfonsäureesters des l-Menthols mit absolutem Alkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat wurden als Reaktionsprodukte etwa 65% Menthen und etwa 35% Menthyläthyläther erhalten [1]). Die genauere Untersuchung der Ätherbildung hat nun ergeben, daß diese größtenteils, d. h. zu 70—80% unter Waldenscher Umkehrung verläuft, zum geringen Teil bleibt die Konfiguration erhalten. Die Bildung des d-Neomenthyläthers, der in der Hauptsache entsteht, ist darauf zurückzuführen, daß der Alkohol auf den Toluolsulfonsäureester an der C-O-Bindung spaltend einwirkt. Dagegen ist es nicht ausgemacht, ob der l-Menthyläther, der nur etwa zu 20—30% entsteht und die gleiche Konfiguration wie der Ester besitzt, durch einen Substitutionsvorgang am asymmetrischen Kohlenstoffatom entstanden ist, oder ob seine Bildung auf eine Spaltung der O-S-Bindung im Ester zurückzuführen ist. Bei einer derartigen Spaltung würde das Asymmetriezentrum nicht berührt, und die Konfiguration müßte erhalten bleiben.

Eine Beantwortung der sich daraus ergebenden Frage über den Reaktionsablauf der Ätherbildung könnte eine Umsetzung des Menthylchlorids mit Alkohol bzw. Alkoholat geben, denn hier ist eine analoge Spaltung, wie sie beim Toluolsulfonsäureester angedeutet wurde, nicht möglich. Das Chlorid muß in jedem Fall am asymmetrischen Kohlenstoffatom gespalten werden.

Wenn nun aus den Reaktionsprodukten bindende Schlüsse gezogen werden sollten, mußte das zur Umsetzung benutzte Menthylchlorid einheitlich sein und über seine Konstitution völlige Klarheit herrschen.

Die bis zu Beginn dieser Arbeit in der Literatur vorgefundenen Angaben konnten eine Klärung dieser Fragen nicht geben. Es erwies sich daher als notwendig, zunächst eine Untersuchung der Reaktion zwischen l-Menthol und Phosphorpentachlorid vorzunehmen, die wegen ihrer leichten Handhabung und

---

[1]) W. Hückel und W. Tappe, **A. 537,** 113 (1939).

der dabei erzielten guten Ausbeuten allgemein zur Darstellung des Menthylchlorids benutzt wurde. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse konnten außerdem einen Beitrag liefern zur Klärung des Problems der Waldenschen Umkehrung.

Die ersten Angaben über die Darstellung des Menthylchlorids finden wir bei Berkenheim [2]), der l-Menthol unter Kühlung mit Phosphorpentachlorid in Petroläther umsetzte. Er erhielt dabei zunächst ein inaktives, später ein linksdrehendes Chlorid. Beim Erhitzen dieses rohen Chlorids mit Kaliumacetat und Eisessig stellte Berkenheim fest, daß sich das Chlorid nur teilweise umsetzte, wobei ein linksdrehendes Chlorid ($\alpha_D = -31^0$) unangegriffen blieb. Er schloß daraus, daß das rohe Menthylchlorid ein Gemisch aus rechts- und linksdrehendem Chlorid sei, in dem das rechtsdrehende schneller reagierte als das linksdrehende. Nach dem Berkenheim'schen Verfahren wurde später[3]) von verschiedenen Forschern nur linksdrehendes Chlorid erhalten. Einer besonders eingehenden Untersuchung wurde das Menthylchlorid von Kurssanow unterzogen. Er versuchte in die Konstitutionsverhältnisse dadurch einen Einblick zu gewinnen, daß er das rohe, aus der Umsetzung zwischen Menthol und Phosphorpentachlorid erhaltene Menthylchlorid einer fraktionierten Verseifung mit alkoholischer Kalilauge unterwarf. Aus den hierbei erhaltenen Ergebnissen schloß er, daß drei sekundäre Chloride, ein stabiles $[\alpha]_D = -48{,}42^0$, zwei instabile und dazu noch ein tertiäres Chlorid zugegen seien. Seine Schlüsse, die sich auf die Änderung der Drehung stützen, scheinen allerdings nicht bindend genug, um die Existenz sämtlicher vier Chloride zu beweisen. Sicher ist allerdings, daß Kurssanow in dem stark linksdrehenden Chlorid nahezu reines l-Menthylchlorid in den Händen hatte. In einer anderen Arbeit [4]) gibt er an, durch Erhitzen des rohen Chlorids mit Anilin stabiles linksdrehendes Chlorid $[\alpha]_D = -51{,}23^0$ erhalten zu haben.

Zur Darstellung des Menthylchlorids wurde das Berkenheimsche Verfahren in etwas abgeänderter Form (siehe im praktischen Teil) angewandt. Die ersten Umsetzungen führten zunächst zu Chloriden, deren Drehung zwischen $-25^0$ und $-30^0$ lag. Es war hierbei ohne Einfluß auf das Versuchsergebnis, wie das Reaktionsprodukt aufgearbeitet wurde. Die Zersetzung desselben mit Wasser, Natriumcarbonatlösung, oder auch die

---

[2]) Berkenheim, **B. 25,** 686 (1892).

[3]) Wagner u. Tollotschko **B. 27,** 1639 (1894); Kondakow **B. 28,** 1619 (1895); Kurssanow **A. 318,** 327 (1901); J. Russ. Phys. Ges. **48,** 867. **C. 1923,** III 757.

[4]) Kurssanow, **C. 1915,** 893.

Abtrennung des entstandenen Chlorids aus der Reaktionslösung mit Wasserdampf, hatte keinerlei Einfluß auf die Drehung des Chlorids. Ebenso wenig wurde das Versuchsergebnis dadurch beeinflußt, daß die Temperatur während des Versuchs auf —70° heruntergesetzt wurde. Während bei diesen Umsetzungen, zu denen stets dasselbe Phosphorpentachlorid verwendet wurde, Menthylchloride erhalten wurden, die in ihrer Drehung ziemlich übereinstimmend waren, gab ein anderes zur Chlorierung genommenes Phosphorpentachlorid ein schwächer linksdrehendes Chlorid. Diese Beobachtung legte durchaus die Vermutung nahe, daß die Beschaffenheit des Pentachlorids einen Einfluß auf den Drehsinn des entstehenden Menthylchlorids haben könnte, besonders, da ähnliche Beobachtungen bei der Umsetzung des Camphers mit Phosphorpentachlorid gemacht waren[5]). Während mit einem ganz reinen Präparat α-Campherdichlorid erhalten wurde, ergab ein nicht ganz sauberes β-Campherdichlorid. Es war also auch im Falle des Menthylchlorids zu untersuchen, ob und inwieweit die Reaktion zwischen Menthol und Phosphorpentachlorid durch den Reinheitsgrad des letzteren beeinflußt werden kann. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein ganz sauberes Pentachlorid aus Phosphortrichlorid und Chlor hergestellt und durch Vakuumsublimation gereinigt. Umsetzungen mit diesem Präparat führten stets zu nur schwach linksdrehenden Chloriden. Ein Ersatz des als Lösungsmittel dienenden Petroläthers durch Äther, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform hatten keinen nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis. Da sich schon bei den ersten Untersuchungen herausgestellt hatte, daß auch die Art der Aufarbeitung ohne Einfluß auf das Versuchsergebnis ist, muß also eine Verunreinigung in dem technischen Pentachlorid den sterischen Verlauf der Substitution beeinflußt haben. Da sich in dem technischen Produkt ein Eisengehalt durch die Berliner-Blau-Reaktion nachweisen ließ, war es naheliegend, einen eventuellen Gehalt an Ferrichlorid für die verschiedene Wirkung der einzelnen Präparate verantwortlich zu machen. Es wurden daher Umsetzungen mit reinem Phosphorpentachlorid durchgeführt, dem Ferri- bzw. Aluminiumchlorid zugesetzt waren, und hierbei konnte festgestellt werden, daß mit zunehmendem Gehalt an Ferri- bzw. Aluminiumchlorid die entstehenden Menthylchloride immer stärker linksdrehend wurden, und schließlich wurde bei einem Verhältnis von ein Mol Phosphorpentachlorid zu ein Mol Ferrichlorid ein —37,3°

---

[5]) Meerwein, **A. 435,** 201 (1924).

drehendes Chlorid erhalten, d. h. bei dieser Umsetzung war die Konfiguration zu 80—85% erhalten geblieben.

Durch besondere Versuche konnte weiterhin erhärtet werden, daß die Wirkung des Ferri- bzw. Aluminiumchlorids bei der Chlorierung des Menthols nicht darauf zurückzuführen ist, daß das im fertigen Menthylchlorid enthaltene d-Neomenthylchlorid nachträglich einer Umlagerung unterworfen wird. Das schwach linksdrehende Chlorid, das ein Gemisch aus l-Menthyl- und d-Neomenthylchlorid darstellt, zeigt bei der Behandlung mit Ferri- und Aluminiumchlorid unter Bedingungen, wie sie bei der Chlorierung des Menthols herrschen, keinerlei Veränderungen. Es ist also als sicher anzunehmen, daß die beiden Metallchloride ihre Wirksamkeit bei der Umsetzung selbst entfalten.

Bei der Bromierung des Menthols mit Phosphorpentabromid kann durch Zusatz von Aluminiumbromid die Substitution in derselben Weise beeinflußt werden, d. h. man erhält bei der Bromierung in Gegenwart von Aluminiumbromid ein stärker linksdrehendes Bromid, als mit reinem Phosphorpentabromid.

Vergleicht man die eben dargelegten Versuchsergebnisse mit den Erfahrungen, die insbesondere englische Forscher [6]) bei der Chlorierung mit Pentachlorid gemacht haben, so findet man durchaus keine Übereinstimmung der Ergebnisse. Während bei der Chlorierung von d-Octanol-2 mit Phosphorpentachlorid fast vollständige Walden'sche Umkehrung beobachtet wurde, bleibt bei der Chlorierung des l-Menthols auch mit reinem Pentachlorid die Konfiguration weitgehend erhalten. Es ist aber auch im Falle des l-Menthols gelungen, durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen nahezu vollständige Waldensche Umkehrung zu erzielen. Setzt man nämlich bei der Umsetzung in bestimmtem Verhältnis Pyridin zu, so kann man, wenn auch mit schlechter Ausbeute, fast reines d-Neomenthylchlorid erhalten. Es ist dabei allerdings darauf zu achten, daß die angewandte Menge Pyridin nicht mehr als 4 Mol auf 1 Mol Phosporpentachlorid beträgt.

Wie aus dem eben Dargelegten ohne weiteres ersichtlich ist, ist es also im Falle des l-Menthols möglich, die Chlorierung, d. h. den Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor, je nach der Wahl der Versuchsbedingungen in ganz verschiedene Richtungen zu lenken. Während auf Zusatz von genügend Ferrichlorid bei der Substitution nur zu 15—20% Umkehr eintritt, steigert sich der unter Umkehr gebildete Teil Menthylchlorid auf etwa 40%,

---

[6]) J. chem. Soc. London **1937**, 1266.

wenn reines Phosphorpentachlorid verwendet wird, und auf Zusatz von Pyridin ist die Umkehr praktisch vollständig. Daraus folgt, daß einerseits das Ferrichlorid und andererseits das Pyridin für den verschiedenen Ablauf der Reaktion verantwortlich sind. Es wird sich also als notwendig erweisen, die verschiedenen Wirkungen des Pyridins, sowie des Ferri- bzw. Aluminiumchlorids auf das Phosphorpentachlorid einer näheren Betrachtung zu unterwerfen.

Aus den Reaktionen des Phosphorpentachlorids weiß man, daß es einmal als Molekül $PCl_5$ reagieren kann, in anderen Fällen auch im Sinne eines Zerfalls $PCl_3 + Cl_2$, oder $[PCl_4]^+ Cl^-$ [7]). Eine Reaktion im Sinne eines Zerfalls $PCl_3 + Cl_2$ dürfte bei der Umsetzung mit l-Menthol keine Rolle spielen, denn Phosphortrichlorid reagiert mit Menthol nicht unter Bildung von Menthylchlorid. Es bleiben zur Betrachtung noch die Reaktionen des $PCl_5$-Moleküls und des in Ionen zerfallenen Pentachlorids mit dem Menthol. Es ist nun zu erwarten, daß Komplexbildner den Zerfall des $PCl_5$ in Ionen begünstigen; und bei den Stoffen, durch die die Substitution des Hydroxyls im l-Menthol in eine bestimmte Richtung gelenkt werden kann, handelt es sich um ausgesprochene Komplexbildner, nur daß die Raktionsweise des Pyridins einerseits und des Ferri- bzw. Aluminiumchlorids andererseits auf Grund ihres strukturellen Aufbaues entgegengesetzt ist. Während das Pyridin am Stickstoff ein einsames Elektronenpaar besitzt, haben das Ferrichlorid und das Aluminiumchlorid im Molekül nur 6 Elektronen um das Zentralatom versammelt. Deshalb werden diese Metallchloride danach trachten, durch Aufnahme eines Elektronenpaares ihr Oktett zu vervollständigen, während das Pyridin mit seinem einsamen Elektronenpaar dort eintreten wird, wo auffüllbare Elektronenschalen vorhanden sind; d. h. es wird mit dem, aus dem Zerfall des P entachlorids herrührenden $[PCl_4]^+$Ion unter Komplexbildung nach folgendem Schema reagieren:

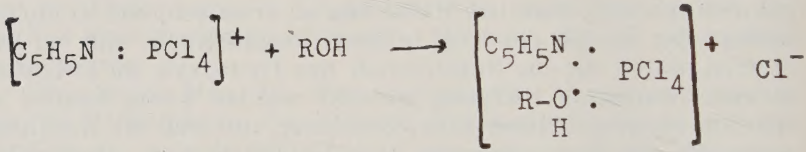
$$PCl_5 + C_5H_5N = [C_5H_5N : PCl_4]^+ + Cl^-.$$

Das dadurch freigewordene Chlorion substituiert nun das Hydroxyl im l-Menthol unter vollständiger Waldenscher Umkehrung. Diese Reaktionsweise des Chlorions folgt sowohl aus der älteren, von Meer und Polanyi [8]) aufgestellten Theorie, wie auch aus der neueren von Ingold und Hughes [9]).

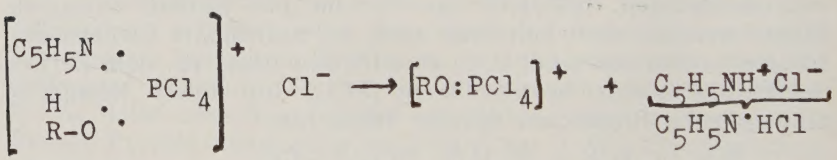
---

[7]) Anschütz, Koenig, Otto u. Walbrecht, **A. 525,** 297 (1936).
[8]) Z. Phys. Chem. (B) **19,** 177 (1932).
[9]) Ingold u. Hughes, J. chem. Soc. London **1937,** 1256.

Es hatte sich gezeigt, daß das in Gegenwart von Pyridin erhaltene d-Neomenthylchlorid, das aus der Reaktion zwischen l-Menthol und dem Chlor-Ion hervorgeht, nur in geringer Menge anfällt, und daß in der Hauptsache ein schwer trennbares Gemisch von Menthyl-o-Phosphorsäureester und chlorhaltigen Phosphorsäureverbindungen des l-Menthols erhalten wird, deren Bildung auf eine Reaktion des komplexen Kations $[C_5H_5N:PCl_4]^+$ mit dem Menthol zurückzuführen sein dürfte. Eine Erklärung dafür läßt sich dadurch geben, daß der Phosphor auf Grund seiner Stellung im periodischen System befähigt ist, bis zu 12 Elektronen in der Außenschale um sich zu versammeln. Da in dem oben genannten Komplex nur 10 Elektronen in der Außenschale des Zentralatoms stehen, kann sich zunächst noch ein Mentholmolekül einlagern:



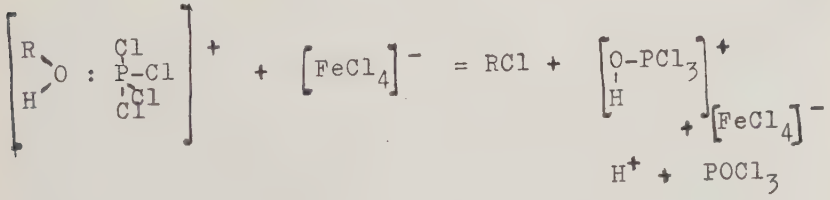
Aus diesem Komplex spaltet sich nun das Pyridin unter Mitnahme eines Protons als Pyridinium-Ion ab, während das Mentholat-Ion am $PCl_4$ gebunden bleibt.



In den gebildeten Komplex lagert sich nun erneut ein Pyridin ein, das analog der oben formulierten Gleichung abgespalten wird. Im weiteren Ablauf dieser wechselseitigen Anlagerungen und Abspaltungen bilden sich schließlich chlorhaltige Menthylphosphorsäuren und endlich auch der neutrale Phosphorsäureester, der aus dem Gemisch isoliert werden konnte. Das Charakteristische an diesen Umsetzungen ist aber, daß das

Pyridin jeweils unter Mitnahme eines Protons aus dem Komplex gespalten wird. Bei der im folgenden zu schildernden Umsetzung in Gegenwart von Ferri- bzw. Aluminiumchlorid wird der Komplex $[ROH : PCl_4]^+$ in dem kein dem Pyridin analog wirkender Ligand vorhanden ist, in ganz anderer Weise gespalten.

Die Reaktionsweise dieser zwei Metallchloride ergibt sich, wie schon erwähnt, aus deren Bestreben, durch Aufnahme eines Elektronenpaares ihr Oktett aufzubauen. Dieses fehlende Elektronenpaar kann von dem aus dem Zerfall des Phosphorpentachlorids freiwerdenden Chlor-Ion geliefert werden. Das Ferrichlorid ebenso wie das Aluminiumchlorid werden also dieses Chlor-Ion abfangen unter Bildung eines Komplexes $[FeCl_4]^-$ bzw. $[AlCl_4]^-$. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist ein weiterer Zerfall des $PCl_5$-Moleküls im Sinne $[PCl_4]^+ + Cl^-$ die Folge. Die Komplexbildung wird in um so stärkerem Maße eintreten, je mehr von dem betreffenden Metallchlorid zugegen ist. Die unter Waldenscher Umkehr verlaufende Reaktion zwischen dem Menthol und dem Chlor-Ion wird also durch steigende Mengen Ferrichlorid immer mehr in den Hintergrund gedrängt. Andererseits wird aber die Reaktion zwischen l-Menthol und dem Komplex $[PCl_4]^+$ durch steigenden Ferrichloridzusatz immer weiter begünstigt, so daß schließlich dieser Umsatz allein für den Reaktionsablauf bestimmend wird. Das Menthol wird sich in diesem Fall, ebenso wie in Gegenwart von Pyridin, zunächst mit dem $[PCl_4]^+$ zu einem Komplex zusammenlagern. Da aber jetzt kein Protonenacceptor vorhanden ist, wird der Komplex in ganz anderer Weise unter vorzugsweiser Bildung von Menthylchlorid zerfallen.



Beobachtungen, die bei der Umsetzung zwischen Borneol und Phosphorpentachlorid gemacht wurden, machen die Annahme wahrscheinlich, daß der Kohlenwasserstoffrest aus dem Komplex als positives Ion abgespalten wird, und daß erst dieses

Ion dann zum Chlorid reagiert, daß es sich also um eine Kryptoionenreaktion handelt.

Bei der Umsetzung zwischen l-Menthol und Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Ferri- bzw. Aluminiumchlorid bleibt die Konfiguration zum größten Teil erhalten; d. h. in dem als Reaktionsprodukt erhaltenen Menthylchlorid nimmt das Chlor dieselbe Stelle ein, wie das Hydroxyl in dem als Ausgangsprodukt benutzten l-Menthol. Einen Analogieschluß lassen in dieser Beziehung vielleicht die bei der Umsetzung verschiedener diastereomerer Amine mit salpetriger Säure erhaltenen Ergebnisse zu [10]).

Es wurde festgestellt, daß bei sterisch nicht behinderten Aminen die Substitution ohne Konfigurationsänderung und ohne Bildung nennenswerter Mengen von ungesättigtem Kohlenwasserstoff vor sich geht, während bei sterisch behinderten Aminen Umkehr neben Bildung größerer Kohlenwasserstoffmengen beobachtet wurde. Da l-Menthol sterisch nicht behindert ist und außerdem die Bildung von Menthen bei der Chlorierung nicht beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß eine Konfigurationsänderung nicht eingetreten ist.

Es wäre nun denkbar, daß der bei der Umsetzung des Menthols mit Phosphorpentachlorid freiwerdende Chlorwasserstoff seinerseits mit dem Menthol unter Bildung von Menthylchlorid reagiert. Um nun zu entscheiden, ob ein Teil des gebildeten Menthylchlorids dieser Reaktion entspringt, wurde die Umsetzung zwischen Menthol und Chlorwasserstoff eingehend studiert. Es zeigte sich aber, daß eine sekundäre Einwirkung von Chlorwasserstoff nicht in Frage kommt, denn unter den bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid angewandten Bedingungen setzt sich Chlorwasserstoff nicht mit Menthol um. Auch die Reaktion in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad verläuft reichlich träge und unvollständig. Erst ein längeres Erhitzen von Menthol mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr ergibt in guter Ausbeute Menthylchlorid. Dieses zeigt im Durchschnitt eine Drehung von —25° im 1-dm-Rohr, enthält also 75% l-Menthyl- und 25% d-Neomenthylchlorid.

Es war vorhin darauf hingewiesen worden, daß bei der Chlorierung des Menthols mit Phosphorpentachlorid zwischendurch ein Kohlenstoffkation auftritt, das erst dann mit dem Chlor-Ion zum Menthylchlorid reagiert. Meerwein [11]) hat nun gezeigt, daß solche Kationen Zwischenstufen bei Umlagerungen

[10]) W. Hückel, **A. 533,** 10 (1937).
[11]) Meerwein **A. 453,** 16 (1927).

des Kohlenstoffgerüstes sein können. Umgekehrt kann aber das Auftreten einer derartigen strukturellen Umlagerung bei einer Reaktion als Beweis dafür dienen, daß intermediär ein Kation gebildet wurde. Sind am Gerüst des Menthols selbst bisher derartige Umlagerungen nicht beobachtet worden, so bietet sich im Borneol ein leicht zugänglicher sekundärer Alkohol, der diesen Anforderungen in jeder Weise genügt, da das Bornyl-Ion sich leicht in das Camphenyl-Ion umlagert. Setzt man das Borneol mit Phosphorpentachlorid um, so findet man, wenn ohne Vorsichtsmaßregeln aufgearbeitet wird, daß in Gegenwart von Ferrichlorid fast reines Isobornylchlorid entstanden ist, während bei der Umsetzung mit reinem Pentachlorid lediglich $^2/_3$ Isobornylchlorid sind. Dieses Ergebnis scheint zunächst im Widerspruch zu den beim Menthol gemachten Erfahrungen zu stehen, daß nämlich in Gegenwart von Ferrichlorid ohne Konfigurationsänderung substituiert wird, läßt sich aber doch ohne Schwierigkeiten mit diesen in Einklang bringen. Es konnte nämlich festgestellt werden, daß das entstandene Isobornylchlorid fast vollständig racemisiert war, und da zur Umsetzung reines linksdrehendes Borneol verwendet wurde, legte diese Beobachtung die Vermutung nahe, daß das Isobornylchlorid nicht das primäre Reaktionsprodukt sei, sondern daß es durch Umlagerung aus Camphenhydrochlorid entstanden sei. In Lösung befindliches Camphenhydrochlorid wird nämlich mehr oder weniger schnell in Isobornylchlorid umgelagert [12]), wobei die Umlagerungsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel abhängig ist; während sie in ionisierenden Lösungsmitteln groß ist, ist sie in Äther praktisch gleich Null. Sie wird außerdem durch Gegenwart von Salzsäure erheblich erhöht. Sollte also im vorliegenden Fall die Annahme Bestätigung finden, daß das Isobornylchlorid erst durch Umlagerung primär entstandenen Camphenhydrochlorids gebildet worden ist, so mußte bei vorsichtiger Aufarbeitung und besonders bei Vermeidung ionisierender Lösungsmittel in der Hauptsache Camphenhydrochlorid gefunden werden. Eine Chlorierung in Äther mit reinem Phosphorpentachlorid- bei der das Reaktionsprodukt schnell und unter Vermeidung ionisierender Lösungsmittel aufgearbeitet wurde, ergab in der Tat ein stark rechtsdrehendes Gemisch, in dem überwiegend Camphenhydrochlorid neben wenig Isobornylchlorid vorhanden war.

Der Prozentsatz an erhaltenem Camphenhydrochlorid ist wesentlich geringer, wenn in Gegenwart von Ferrichlorid ge-

---

[12]) Meerwein **B. 53,** 1500. 1920.

arbeitet wird; außerdem ist die Drehung dieses Gemisches viel niedriger. Beides steht in Einklang mit der von Meerwein gemachten Erfahrung über die Umlagerung des Camphenhydrochlorids.

Eine zwanglose Erklärung dieser Ergebnisse kann so gegeben werden, daß sich das zunächst entstehende Bornylion, noch bevor es sich mit dem Chlorion vereinigt, in das Camphenylion umlagert, und daß erst dieses zum Chlorid reagiert. Bei unvorsichtigem Aufarbeiten lagert sich nun das entstandene Camphenhydrochlorid sekundär unter weitgehender Racemisierung in Isobornylchlorid um. Da andererseits nicht nur ionisierende Lösungsmittel die Umlagerung des Camphenhydrochlorids beschleunigen, sondern auch Komplexbildner, wie z. B. Ferrichlorid, so wird bei der Chlorierung in Gegenwart von diesem Reagenz ein weitgehend umgelagert und racemisiertes Produkt erhalten, in dem aber der Prozentsatz Camphenhydrochlorid plus Isobornylchlorid höher liegt, als wenn mit reinem Phosphorpentachlorid gearbeitet wurde. Diese letztgenannte Beobachtung zeigt aber deutlich, daß bei der Chlorierung in Gegenwart von Ferrichlorid die Umsetzung vorzugsweise als Kryptoionenreaktion vor sich geht, und bestätigt indirekt den für die Chlorierung des Menthols angenommenen Reaktionsablauf. Es war dort bei der Umsetzung in Gegenwart von Ferrichlorid ein Komplex $[ROH : PCl_4]^+$ angenommen worden, der dann in einer Kryptoionenreaktion unter Bildung von Menthylchlorid zerfällt. Dieses Reaktionsschema darf als sicher angenommen werden, da das bei der Chlorierung des Borneols im Reaktionsprodukt auftretende Camphenhydrochlorid auf die intermediäre Bildung eines Kohlenstoffkations hindeutet, da die Summe Camphenhydrochlorid plus Isobornylchlorid größer ist, wenn Ferrichlorid zugesetzt wurde, und weiterhin wahrscheinlich ist, daß das Isobornylchlorid in diesem Falle aus dem primär gebildeten Camphenhydrochlorid entstanden ist.

Das bei der Chlorierung in Gegenwart von Pyridin entstehende Menthylchlorid ist nahezu reines d-Neomenthylchlorid, während nach der Zersetzung mit Anilin oder Chinolin reines l-Menthylchlorid übrig bleibt; das in dem angesetzten Gemisch enthaltene d-Neomenthylchlorid spaltet bei diesen Umsetzungen unter Menthenbildung Chlorwasserstoff ab. Beide, sowohl das l-Menthyl- wie auch das d-Neomenthylchlorid sind strukturell einheitliche Verbindungen; sie können also beide zur Lösung der am Anfang dieser Ausführungen angeschnittenen Frage nach dem Mechanismus der Ätherbildung aus dem Toluosulfonsäureester herangezogen werden.

### Umsetzungen des l-Menthylchlorids.

Wegen seiner leichten Zugänglichkeit wurde das l-Menthylchlorid zu diesen Umsetzungen verwendet. Wurde das Chlorid unter denselben Versuchsbedingungen mit Alkohol bzw. Alkoholat umgesetzt wie der Toluolsulfonsäureester, konnte im Reaktionsprodukt auch bei einer Versuchsdauer von acht Tagen kein Äther nachgewiesen werden. Wurde kein reines Menthylchlorid verwendet, so fand lediglich eine Zersetzung des noch vorhandenen d-Neomenthylchlorids statt, und es wurde nach der Aufarbeitung neben unzersetztem Chlorid Menthen gefunden. Alkoholat wirkte auch auf reines l-Menthylchlorid nur salzsäureabspaltend und auch nur in geringem Maße, wie die Ausbeute an Menthen zeigte. Äther konnte im Reaktionsprodukt nur bei Verwendung von Methylalkohol und $CaCO_3$ gefunden werden, und auch dann war die anfallende Menge stets so gering, daß er nie rein erhalten werden konnte, sondern stets durch Menthen und Menthylchlorid verunreinigt war, so daß ein sicherer Rückschluß auf die Zusammensetzung des Äthers nicht möglich war. Aus einem Teil der Ätherfraktionen konnte aber durch wiederholte Vakuumdestillation eine Portion gewonnen werden, die zu über 93% aus Äther bestand. Aus der Drehung dieser Substanz ($\alpha_D = -20{,}95^0$) konnte geschlossen werden, daß sie zu etwa 40% aus l-Menthyl- und 60% aus d-Neomenthylchlorid bestand, für den Fall, daß kein tertiärer Äther entstanden war, was allerdings nicht sehr wahrscheinlich erscheint. Um noch weiter Einblick in die Zusammensetzung des Äthers zu erhalten, wurde der andere Teil des rohen Äthers einer Spaltung nach Hückel und Bretschneider [13]) unterworfen. Da bei dieser Art der Ätherspaltung mit Natriumäthyl die Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoffatom erhalten bleibt, können in diesem Fall aus den anfallenden Mengen l-Menthol und d-Neomenthol Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Äthers gemacht werden. Das Mengenverhältnis der beiden sekundären Alkohole ist bestimmbar aus der Drehung des sauren Phthalsäureesters. Diese sonst stets glatt verlaufende Spaltung konnte aber hier keine weiteren Aufschlüsse geben, da das im Äther noch vorhandene Menthylchlorid anscheinend störend wirkte. Es konnten nur wenige Milligramme Phthalester gewonnen werden, so daß die Drehung desselben nicht bestimmt werden konnte. Der Schmelzpunkt deutete jedenfalls auf ein Gemisch aus l-Menthyl- und d-Neomenthylphthalat hin.

---

[13]) Hückel u. Bretschneider, J. pr. Chem. (2) 151, 62 (1938).

Bei der Umsetzung des Toluolsulfonsäureesters des l-Menthols mit Alkohol bzw. Alkoholat war ein Gemisch von l-Menthyl- und d-Neomenthyläther erhalten worden, in dem je nach den Versuchsbedingungen 60—90% d-Neomenthyläther vorhanden war. Die entsprechende Umsetzung des Chlorids liefert ebenfalls keine einheitlichen Substanzen, sondern auch ein Gemisch der beiden Äther, in dem das Verhältnis derselben etwa das gleiche ist, wie bei der Spaltung des Sulfonsäureesters. Da aber beim Chlorid die Substitution stets am Asymmetriezentrum angreifen muß, ist somit der Beweis erbracht, daß auch beim Toluolsulfonsäureester sowohl die unter Umkehr, sowie die unter Erhaltung der Konfiguration verlaufende Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfindet.

Hatte es sich bei der Chlorierung des Menthols durch Vergleich mit den Ergebnissen der nämlichen Umsetzung beim Borneol zeigen lassen, daß es sich in beiden Fällen um eine Kryptoionenreaktion handelt, so war es auch im Fall der Ätherbildung, wieder unter Hinzuziehung der entsprechenden Bornylverbindung möglich, einige Anhaltspunkte für den Reaktionsablauf zu erhalten. Inaktiver Bornyltoluolsulfonsäureester wurde einmal mit Alkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat und ein zweites Mal mit Natriumalkoholat zersetzt. In beiden Fällen wurden verschiedene Ergebnisse erhalten. Bei der Umsetzung mit Alkohol war in der Hauptsache Camphen neben einem Äther gebildet worden, während beim anderen Umsatz zum größten Teil Borneol entstand neben Bornylen und etwas Camphen. Der im ersten Fall anfallende Äther konnte als reiner Camphenhydratäthyläther identifiziert werden, denn bei der Spaltung desselben mit Natriumäthyl entstand reines Camphenhydrat. Sowohl der Camphenhydratäther wie auch das Camphen deuten auf eine Kryptoionenreaktion hin, so daß anzunehmen ist, daß die Umsetzung mit Alkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat als solche abläuft.

Bei der Umsetzung des Menthylchlorids mit Alkohol und $CaCO_3$ war die Hauptmenge des Reaktionsproduktes Menthen, während bei dem Versuch der Ätherdarstellung mit Alkoholat nur Menthen neben nicht umgesetztem Chlorid erhalten wurde. Das im ersten Fall erhaltene Menthen war schon weitgehend racemisiert. Durch Kochen mit p-Toluolsulfonsäure konnte es nicht weiter racemisiert werden. Das aus der Umsetzung mit Alkoholat entstandene Menthen erwies sich als reines $\Delta_2$-Menthen.

## Beschreibung der Versuche.

1. Chlorierung mit nicht gereinigtem Phosphorpentachlorid in Petroläther.

In einem Anschützkolben wurden 60 g nicht gereinigtes Phosphorpentachlorid mit 80 $cm^3$ niedrig siedendem Petroläther übergossen und der Kolben in Eiskochsalz gestellt. Unter Beibehaltung der Kühlung wurde unter stetem Rühren eine Lösung von 40 g l-Menthol in 100 $cm^3$ Petroläther (Siedep. 30—50°) langsam zugetropft. Die Umsetzung ging augenblicklich vor sich; nach Beendigung derselben wurde unter dauernder Außenkühlung vorsichtig mit 100—200 $cm^3$ Eiswasser versetzt und die Reaktionslösung eine bis anderthalb Stunden stehen gelassen. Nun wurde die gesamte Lösung in einem Scheidetrichter solange mit Wasser und zum Schluß mit verdünnter Natriumkarbonatlösung gewaschen, bis das Waschwasser keine Halogenreaktion mehr gab. Dann wurde die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Lösungsmittels das zurückbleibende Chlorid im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging der Hauptanteil bei 15 mm zwischen 93° und 93,5° über.

Erhalten: 36,6 g Menthylchlorid = etwa 82% d. Theor.
$\alpha_D = -25{,}63°$; $[\alpha]_D^{20} = -27{,}36°$; $n_D^{20} = 1{,}46265$; $d_4^{20} = 0{,}9371$.

Ein entsprechend angestzter Versuch, bei dem 15 g Menthol mit 20 g desselben $PCl_5$ umgesetzt wurden, ergab 11,5 g Chlorid $\alpha_D = -29{,}5°$.

In einem weiteren Ansatz wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf behandelt. Das übergetriebene Chlorid zeigte nach der Vakuumdestillation eine Drehung von
$\alpha_D = -26{,}5°$; $[\alpha]_D^{20} = -28{,}37°$; $n_D^{20} = 1{,}46165$; $d_4^{20} = 0{,}9341$.

Das Menthol wurde unter Kühlung mit einem Aceton-Kohlensäuregemisch mit dem Pentachlorid umgesetzt. Die bei der Destillation aufgefangenen 2 Fraktionen zeigten folgende Drehwerte:

| | |
|---|---|
| 0,08 mm 41° | $\alpha_D = -22{,}5°$ |
| 0,1 „ 42° | $\alpha_D = -25°$. |

Wurde in die Reaktionslösung bis zur Neutralisation Ammoniak eingeleitet, so zeigten die bei der Vakuumdestillation aufgefangenen 3 Fraktionen folgende Drehwerte: 1. —19,6°; 2. —23,5°; 3. —26,7°. Die beiden ersten Fraktionen erwiesen sich als menthenhaltig, während die letzte frei von Menthen war.

2. Chlorierung mit reinem Phosphorpentachlorid in Petroläther.

95 g $PCl_5$ (aus $PCl_3$ und $Cl_2$ und sublimiert) wurden in 80 cm³ niedrig siedendem Petroläther suspendiert und, wie oben beschrieben, mit 70 g l-Menthol in 75 cm³ desselben Petroläthers umgesetzt und aufgearbeitet.

Erhalten: 64 g Menthylchlorid = 82% der Theorie. $\alpha_D = -5{,}1^0$; $[\alpha]_D^{20} = -5{,}41^0$; $d_4^{20} = 0{,}9383$; $n_D^{20} = 1{,}46215$; $M_D = 51{,}18$; ber. 51,05. Weitere Versuche: 242 g $PCl_5$ (Merck, pro analysi); 180 g l-Menthol in 250 cm³ Petroläther; 169,5 g Menthylchlorid = 84% d. Theor. $\alpha_D = -9{,}1^0$. 80 g l-Menthol, 108 g $PCl_5$ pro analysi; 73 g Menthylchlorid $\alpha_D = -12{,}5^0$.

3. Chlorierung mit reinem Phosphorpentachlorid in Äther.

31 g l-Menthol wurden in der für die Reaktion in Petroläther angegebenen Weise mit 42 g $PCl_5$ in 100 cm³ gereinigtem, trockenem Äther umgesetzt.

Erhalten: 1,4 g Vorlauf (teilweise Menthen).

27,6 g Menthylchlorid $\alpha_D = -7{,}5^0$
Siedep. $_{16}88^0$.

Nach Reinigung durch nochmalige Destillation $\alpha_D = -6{,}94^0$; $[\alpha]_D^{20} = -7{,}4^0$; $d_4^{20} = 0{,}9372$; $n_D^{20} = 1{,}46115$; $M_D = 51{,}14$.

4. Chlorierung mit reinem Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff.

31 g l-Menthol wurden in der üblichen Weise mit 42 g $PCl_5$ in 110 cm³ Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Sdp. $_{18}$ 1,5 g 56—90°, 25 g 90—91°; $\alpha_D = -12{,}98$; nach nochmaliger Destillation: —11,48°; $d_4^{20} = 0{,}9402$; $n_D^{20} = 1{,}46284$; $M_D = 51{,}08$.

Bei einer Chlorierung in Chloroform (34 g $PCl_5$ in $CHCl_3$ aufgeschlämmt + 25 g Menthol in $CHCl_3$) entstand ein Chlorid, das durch einen süßen, ätherartigen Geruch auffiel, also anscheinend geringe Mengen von Verunreinigungen enthielt. Siedep. 0,15 mm 35—40°: 35—36,5° $\alpha = -14{,}1^0$; 36,5—38°; $\alpha$ —16,5°; 38—40° $\alpha$ —18,5°; 40° $\alpha$ —21,5°.

5. Chlorierung mit reinem Phosphorpentachlorid und Ferrichlorid.

a) 1/30 Mol Ferrichlorid auf 1 Mol Phosphorpentachlorid und 1 Mol Menthol. 80 g $PCl_5$

wurden mit 2 g sublimiertem Ferrichlorid vermischt und mit 100 $cm^3$ niedrig siedendem Petroläther übergossen. Dann wurden 59 g Menthol in Petroläther gelöst und unter Kühlen mit Eiskochsalz langsam zu dem Pentachlorid getropft. Das erhaltene Menthylchlorid wurde im Hochvakuum destilliert.

Sdp. 0,03 42° $\alpha_D = -22{,}16$. (Noch menthenhaltig.)
42—50° $\alpha_D = -28{,}35$. (Enthielt etwas Menthol, nur durch den Geruch nachweisbar.)

b) Etwa 1/15 Mol $FeCl_3$ auf 1 Mol $PCl_5$ und 1 Mol Menthol. 40 g $PCl_5$, 2 g $FeCl_3$ und 29 g l-Menthol, wie oben angegeben umgesetzt. Destillation 13 mm. Sehr geringer Vorlauf.

$Sdp._{13}$ 82,5—83,5° $\alpha_D = -27{,}75$ 24,8 g
83,5—84° $\alpha_D = -36{,}65$ 2,7 g.

c) 1 Mol $FeCl_3$ auf 1 Mol $PCl_5$ und 1 Mol Menthol.

Ansatz: 27 g $PCl_5$, 20,8 g $FeCl_3$, 19,5 g Menthol.
Destillation: $Sdp._{12}$: 54° 1,3 g $\alpha_D = -4{,}30°$ (haupts. Menthen.)
85—86° 11,2 g $\alpha_D = -37{,}27°$ (Chlorid).

d) $PCl_5$ und kristallisiertes wasserhaltiges $FeCl_3$. 80 g $PCl_5$, 2 g krist. $FeCl_3$, 59 g Menthol in Petroläther.

$Sdp._{0{,}03}$ 42—43° 55 g Menthylchlorid $\alpha_D = -23{,}94°$.

6. Chlorierung mit reinem $PCl_5$ und Aluminiumchlorid. 1/15 Mol $AlCl_3$.

50 g $PCl_5$ wurden mit 2 g wasserfreiem $AlCl_3$ vermischt und unter Kühlung mit 34 g l-Menthol in Petroläther umgesetzt.

$Sdp._{14}$: 55—60° 2,3 g Menthen
84,5—85,5° 13,5 g $\alpha_D = -28{,}16°$
85,5° 17,0 g $\alpha_D = -35{,}75°$.

7. Chlorierung mit reinem $PCl_5$ und einer Mischung von $AlCl_3$ und $FeCl_3$.

234 g Menthol wurden chloriert mit einer Mischung von 315 g $PCl_5$, 15 g $FeCl_3$ und 15 g $AlCl_3$.
(1/15 Mol) (1/9 Mol)

Erhalten: 224 g (85,5% d. Theor.) $\alpha_D = -33{,}58°$.

8. Chlorierung mit reinem $PCl_5$ in Pyridin.

68 g Phosphorpentachlorid wurden mit 50 cm³ niedrig siedendem Petroläther übergossen und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und dauerndem Rühren im Laufe einer halben Stunde eine Lösung von 50 g l-Menthol in 110 g reinem, trockenem Pyridin zugetropft, dann wurde noch eine halbe Stunde gerührt und schließlich vom entstandenen Pyridinhydrochlorid abfiltriert. Die petrolätherische Lösung wurde mehrfach mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt und die letzten Reste von Pyridin durch Zugabe von Alkohol und nachfolgendes Ausschütteln mit Wasser herausgeholt. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat wurde der Petroläther im Vakuum abgesaugt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Es wurden erhalten an d-Neomenthylchlorid:

Sdp.$_{0,01}$ mm 40—41° bei versch. Ansätzen im Durchschnitt 2—3 g. Menthen war nicht nachzuweisen.

$\alpha_D = +42{,}21°$ $[\alpha]_D^{20} = +44{,}72°$ $d_4^{20} = 0{,}9457$
$n_D^{20} = 1{,}4603$ $M_D = 50{,}95$ (ber. 51,04)
6,920 mg Subst.: 15,870 mg $CO_2$ 6,044 mg $H_2O$
27,344 mg Subst.: 22,312 mg AgCl
$C_{10}H_{19}Cl$ Ber.: C 68,73; H 10,97; Cl 20,30
Gef.: C 68,81; H 10,75; Cl 20,18.

Das Chlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur unbeschränkt haltbar, bei höherer Temperatur zersetzt es sich teilweise, weshalb es auch im Hochvakuum destilliert werden muß. Die physikalischen Konstanten weichen von denen des l-Menthylchlorids etwas ab. Die Dichte ist höher, ebenso der Brechungsindex, die Molekularrefraktion dagegen ist niedriger.

Die Ausbeute ist am besten, wenn 4 Mol Pyridin auf 1 Mol $PCl_5$ kommen, wird weniger Pyridin angewendet, so ist die Ausbeute geringer, nur etwa 1,5—2 g bei gleichem Ansatz an Menthol. Wird mehr Pyridin genommen, so bleibt ein Teil des Menthols unangegriffen.

Bei der Destillation im Hochvakuum bleibt eine zähe, sehr schwer kristallisierbare Masse zurück. Wird dieser Rückstand im Hochvakuum auf 120—150° erhitzt, so zersetzt er sich unter Abspaltung von Salzsäure und Menthen. Dieses Menthen zeigt nach der Destillation über Natrium eine Drehung von $\alpha_D = +44{,}15°$ Aus der nicht kristallisierbaren Masse können durch Behandeln mit Essigester Kristalle gewonnen werden, die nach dem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 84° haben.

Es ist der o-Phosphorsäuretrimenthylester. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach Milobedzki und W. Janczak [14]) hergestellten Präparat gab keine Depression.

### l-Menthol und Chlorwasserstoff.

4 g Menthol und 18 $cm^3$ konz. Salzsäure wurden im Bombenrohr 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das erhaltene Menthylchlorid wurde destilliert. Sdp. 16 mm 90,5—91° $\alpha_D = -26{,}2°$; $D_4^{20} = 0{,}9381$; $n_D^{20} = 1{,}46275$. Menthen war nicht in nennenswerter Weise gebildet worden.

In 20 g geschmolzenes Menthol, dem 3 g wasserfreies Zinkchlorid zugesetzt waren, wurde 8 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Umsetzung war recht unvollständig; das nicht umgesetzte Menthol wurde als saurer Phthalester aus dem Gemisch abgetrennt. Das übrigbleibende Chlorid ging bei 0,01 mm bei 41—42,5° über und zeigte eine Drehung von —13,5°. Ohne Zusatz von Zinkchlorid setzte sich das Menthol unter gleichen Bedingungen mit Chlorwasserstoff überhaupt nicht um.

Ebenso setzt sich Menthol mit Chlorwasserstoff in ätherischer oder benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur im Laufe von 8 Wochen nicht um.

### Beständigkeit des Menthylchlorids.

a) Gegen Ferrichlorid und Aluminiumchlorid.

2 g Ferrichlorid wurden mit Petroläther (30—50°) übergossen und unter Kühlung langsam eine petrolätherische Lösung von 15 g Menthylchlorid (—9,04°) zugegeben. Es wurde eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann mit Wasser zersetzt, die ätherische Lösung getrocknet und nach Verdampfen des Petroläthers im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge 12,3 g gingen bei 12 mm bei 83—84° über. $\alpha_D = -8{,}98°$.

Ein gleicher Ansatz mit 2 g Aluminiumchlorid ergab nach derselben Behandlung 12 g Chlorid $\alpha_D = -8{,}9°$.

b) Gegen Phosphorpentachlorid mit $FeCl_3$ oder $AlCl_3$.

Zu einer Mischung von 20 g $PCl_5$ und 2 g $FeCl_3$, die mit niedrigsiedendem Petroläther übergossen war, wurde unter Kühlung und dauerndem Rühren eine Lösung von 15 g Menthyl-

---

[14]) Roczniki Chemji 11, 840—54.

chlorid (—8,68°) in Petroläther zugetropft. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Wasser zersetzt und wie üblich aufgearbeitet.

Erhalten: Sdp.$_{11}$ mm 1. Vorlauf 50—55° 0,4 g
2. Vorlauf 82,5° 12,8 g $\alpha_D = -8{,}48°$.

Ein gleicher Ansatz mit einer Mischung von 20 g $PCl_5$ und 2 g $AlCl_3$ ergab, von 18 g desselben Chlorids ausgehend, 14,5 g Chlorid $\alpha_D = -8{,}41°$.

c) Gegen Alkalien.

Ein —25,85° drehendes Chlorid wird weder durch zwölfstündiges Schütteln mit überschüssiger Barytlauge, noch durch dreitägiges Schütteln mit 30%iger Kalilauge, auch, wenn die Löslichkeit des Chlorids durch Zusatz von Dioxan erhöht wird, verändert.

Auch auf niedrig drehendes Chlorid ist Kalilauge ohne Einwirkung. 20 g Chlorid $\alpha_D = -5{,}1°$ wurden mit 200 cm³ n/2 Kalilauge (Faktor 1.3) 2 Stunden auf dem Wasserbad unter öfterem Umschütteln erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden dann 25 cm³ Lauge abgenommen und mit n/2 Salzsäure austitriert. Es wurden 30,2 cm³ Salzsäure verbraucht, das sind genau so viel wie die Lauge vor dem Ansetzen des Versuches erforderte. Ein eventuell vorhandenes tertiäres Chlorid wäre unter den Versuchsbedingungen [15]) wenigstens teilweise hydrolysiert worden. Die Drehung des Menthylchorids war nach dem Versuch unverändert.

d) Chlorwasserstoffabspaltung aus Menthylchlorid.

50 g Menthylchlorid, $\alpha_D = -25{,}12°$, wurden mit 60 g frisch destilliertem Anilin 4 Stunden auf 160—170° erhitzt [16]). Das Reaktionsprodukt wurde nach Abkühlen auf etwa 80° in 100 cm³ 2 n Salzsäure gegossen, nochmals mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, in Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther abgedampft und destilliert.

Sdp.$_{15}$ 50—55° 32,7 g Menthen $\alpha_D = +14{,}1°$
0,6 g Zwischenlauf
91,5° 2,5 g Menthylchlorid $\alpha_D = -47{,}5°$.

---

[15]) Gandini, Gazz. **68,** 779 (1938).
[16]) Siehe auch Kurssanow, **A. 318,** 328, 1, **C 1915,** 893.

Wurde die Versuchsdauer verkürzt, so wurde zwar mehr Chlorid erhalten, die Drehung desselben war aber nicht so hoch. 1 Mal —33,3°, ein zweites Mal —35,5°.

$\alpha_D = -35{,}5°$, $d_4^{20} = 0{,}9374°$, $n_D^{20} = 1{,}46294$, $M_D = 51{,}29$, ber. 51,05.

40 g Menthylchlorid, $\alpha_D = -26{,}2°$ wurden mit 30 g Chinolin 5½ Stunde auf 190—200° erhitzt. Nach Abkühlen auf etwa 80° wurde das Reaktionsprodukt in eine Lösung von 35 g Zinkchlorid in 60 cm³ 2 n Salzsäure gegossen. Das alsbald auskristallisierende Zinkchloriddoppelsalz des Chinolins wurde abgesogen und nochmals mit Äther gewaschen. Die ätherische Lösung wurde dann wiederholt mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt, getrocknet und destilliert.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sdp.$_{12,5}$ | 51,5—53° | Menthen | $\alpha_D = +30{,}25°$ | 6,3 g |
| | 83° | Chlorid | $\alpha_D = -45{,}4°$ | 17 g |

240 g Menthylchlorid $\alpha_D = -33{,}5°$ mit 180 g Chinolin in gleicher Weise umgesetzt, ergaben:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sdp.$_{11}$ | 50—54° | Menthen | $\alpha_D$: +10,6° | 72,1 g |
| | | | enthielt noch Chlorid. | |
| | 54—80° | | $\alpha_D = -8{,}1$ | 16 g |
| | 81—83° | Menthylchlorid | $\alpha_D = -45{,}9$ | 111,5 g |

80 g Menthylchlorid (—30,7) wurden mit 60 g Chinolin 6 Stunden auf 190—200° erhitzt.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sdp.$_{14}$ | 55—57° | 22,0 g | $\alpha_D = +26{,}6°$ | |
| | 86—87° | 42,6 g | $\alpha_D = -44{,}6°$. | |

40 g Chlorid (—26,2°) 30 g Chinolin 6¼ Stunde auf 195 bis 200°. 17 g Chlorid — 45,50°.

Ein —40,9° drehendes Chlorid, das durch Umsetzung mit Chinolin erhalten wurde, hatte folgende Eigenschaften:
$[\alpha]_D^{20} = -43{,}63°$; $d_4^{20} = 0{,}9378$; $n_D^{20} = 1{,}46264$; $M_D = 51{,}20$.

Zur Gewinnung größerer Mengen annähernd reinen Menthylchlorids ist also die Chlorwasserstoffabspaltung mit Chinolin vorteilhafter.

### Untersuchung der bei der Chlorwasserstoffabspaltung erhaltenen Menthene.

Das aus den verschiedenen Umsetzungen mit Anilin als Nebenprodukt erhaltene Menthen zeigte einen Drehwert von +14°. Nach der Destillation über Natrium +19,85°. 19 g dieses Menthens wurden mit 10 g p. Toluolsulfonsäure in 19 cm³ abs. Alkohol 24 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, mit Wasser-

dampf destilliert, abgetrennt, getrocknet und durch Destillation über Natrium gereinigt. Erhalten wurden 12,7 g Menthen $\alpha_D = +17{,}68^0$.

Während das trans $\triangle_2$-Menthen durch Kochen in der alkoholischen Lösung von p. Toluolsulfonsäure nur eine geringe Einbuße seiner Drehung erfährt, wird das $\triangle_3$-Menthen rasch racemisiert. Eine derartige Behandlung gestattet also eine Feststellung über das Mengenverhältnis trans$\triangle_2$- zu $\triangle_3$-Menthen.

Im vorliegenden Fall ist nach der Behandlung mit p. Toluolsulfonsäure der Drehwert noch $+17{,}68^0$, also dürften noch 18—20% trans $\triangle_2$-Menthen vorhanden sein. Die übrigen 80% $\triangle_3$-Menthen waren schon so gut wie vollständig racemisiert, da sich die Drehung beim Racemisierungsversuch kaum änderte.

Das bei der Behandlung des Menthylchlorids mit Chinolin anfallende Menthen hatte roh eine Drehung von etwa $+30^0$, über Natrium destilliert $+39{,}44^0$. 13 g mit 6,5 g p. Toluolsulfonsäure in 13 $cm^3$ abs. Alkohol 24 Stunden gekocht, mit Wasserdampf destilliert, über Natrium destilliert, zeigen eine Drehung $\alpha_D = +15{,}1^0$: d. h. in diesem Menthen sind etwa 15% trans $\triangle_2$, 25% aktives $\triangle_3$ und 60% racemisiertes $\triangle_3$-Menthen vorhanden.

## Menthylbromid.

87 g Phosphorpentabromid (pro anal. Merck) wurden in der beim Chlorid beschriebenen Weise mit 31 g l-Menthol in 200 $cm^3$ niedrig siedendem Petroläther umgesetzt, mit Wasser und Sodalösung gewaschen und im Vakuum destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge von 25 g unter 17 mm zwischen 98 und $106^0$ über. $\alpha_D = +9{,}1^0$ das sind etwa 58% der Theorie. Nach nochmaliger Reinigung

Sdp. 0,005: $41^0$ $\alpha_D = +8{,}87^0$; $[\alpha]_D^{20} = +7{,}67^0$; $d_4^{20} = 1{,}1599$; $n_D^{20} = 1{,}48481$; $M_D = 54{,}12$; ber. 53,94

21,764 mg Subst: 18,690 mg AgBr. Br% gef. 36,52%
ber. 36,48%.

Ein zweiter Versuch mit demselben Ansatz, bei dem nur sorgfältiger gekühlt wurde, und sofort im Hochvakuum destilliert wurde, lieferte 24 g eines Bromids, das nach nochmaliger Destillation einen Drehwert von $\alpha_D = -5{,}98$ aufwies.

Siedep. 0,008 41—42°.
$[\alpha]_D^{20} = -5{,}15$ $d_4^{20} = 1{,}1610$, $n_D^{20} = 1{,}48500$ $M_D = 54{,}08$
24,990 mg Subst. 21,538 mg Ag Br.

gef. 36,67% Br
ber. 36,48%.

Bei einem dritten Versuch drehte das erhaltene Bromid $-4{,}58°$ $[\alpha]_D^{20} = -3{,}93°$; $d_4^{20} = 1{,}1652$; $n_D^{20} = 1{,}48530$; $M = 53{,}91$.

Bei der Hochvakuumdestillation blieb ein Rückstand, der unter 0,008 mm bei 80° (Badtemp. 104°) überging. Die Analyse zeigte, daß es sich um ziemlich reines Dibrommenthan handelte; die Substanz erwies sich als optisch inaktiv.

25,602 mg Subst. 30,500 mg AgBr gef. Br 50,70
ber. 53,46.

### Umsetzung bei Gegenwart von $AlBr_3$.

31 g l-Menthol, 87 g Phosphorpentabromid mit 3,5 g frisch destilliertem $AlBr_3$ (etwa 1/15 Mol) wurden in der üblichen Weise umgesetzt. Destillation unter 0,005 mm, geringer Vorlauf, Hauptlauf Sdp. $_{44\,46}$°, 24 g $\alpha$—23,18°, Nachlauf 46°, 7 g $\alpha_D = -0{,}4°$. Die Hauptmenge wurde durch zweimalige Destillation gereinigt: $\alpha_D = -24{,}16°$; $[\alpha]_D^{20} = -20{,}14°$; $d_4^{20} = 1{,}1600$; $n_D^{20} = 1{,}4854$ g; $M_D = 54{,}17$; 23,466 mg Subst.: 20,104 mg AgBr.

23,466 mg Subst.: 20,104 mg AgBr. gef. 36,46% Br
ber. 36,48%.

### Die Umsetzung des Borneols mit Phosphorpentachlorid.

20 g l-Borneol $[\alpha]_D = -36{,}99°$ wurden in der von Wallach[17]) angegebenen Vorschrift mit 27 g reinem Phosphorpentachlorid umgesetzt, Rohschmelzpunkt des erhaltenen Chlorids 115°, nach Umkristallisieren aus chlorwasserstoffhaltigem Methanol 140 bis 142° $[\alpha]_D = +4{,}8°$ in Alkohol.

Der gleiche Ansatz unter Zusatz von 3 g Ferrichlorid ergab ein Chlorid mit dem Rohschmelzpunkt 148°. Nach Umkristallisieren stieg er auf 162°.

Nach den Angaben von Meerwein[18]) wurden 1,0010 g des Chlorids (Schmelzp. 162°) mit 25 cm³ alkoholischer Kalilauge 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann die überschüssige Lauge mit n/2 Salzsäure zurücktitriert. Es wurden zurücktitriert 11,67 cm³ KOH, also wurden verbraucht: 13,33 cm³ KOH; diese

---

17) **A. 230,** 231 (1885).
18) **B. 55,** 2526 (1922).

entsprechen 206,68 mg HCl, d. sind 97,82% der im Chlorid enthaltenen Salzsäure.

Von dem Chlorid Schmelzp. 140—144° wurden 786,1 mg mit 20 cm³ n/2 alkoholischer Kalilauge 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, und die überschüssige Lauge zurücktitriert. Es wurden 9 cm³ HCl verbraucht, d. s. 11,29 cm³ Lauge, also wurden 8,71 cm³ Lauge verbraucht. Daraus konnte berechnet werden, daß 81% der im Chlorid enthaltenen Salzsäure abgespalten wurden.

Aus dem Ergebnis dieser beiden Versuche schien hervorzugehen, daß das Ferrichlorid im Falle des Borneols gerade die umgekehrte Wirkung entfalte, als bei der Chlorierung des Menthols. Daß aber das Isobornylchlorid nicht primär entstanden ist, sondern erst sekundär aus einer Umlagerung des Camphens, bewies ein Versuch, in dem Äther als Lösungsmittel genommen wurde.

15 g Borneol wurden mit 22 g $PCl_5$, das in einer Mischung von 15 cm³ Äther und 15 cm³ Petroläther suspendiert war, umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser zersetzt, und die ätherische Lösung mit Wasser so lange durchgeschüttelt, bis die Chlorreaktion im Waschwasser verschwunden war, dann über Natriumsulfat getrocknet, und die nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibenden Kristalle auf Ton abgepreßt. Der Schmelzpunkt war 110—113° $[\alpha]_D = +35{,}5°$ in Äther. In Alkohol veränderte sich die Drehung sehr schnell, sie fiel zunächst auf Null ab, stieg dann bis −35,87 und fiel dann sehr langsam wieder bis Null.

1,0020 g dieses Chlorids wurden 1½ Std. bei Zimmertemperatur mit 20 cm³ n/2 alkoholischer Kalilauge stehen gelassen und die überschüssige Lauge zurücktitriert. Es wurden bei der Umsetzung 9,03 cm³ Lauge verbraucht. Also waren 66% der im Chlorid enthaltenen Salzsäure abgespalten.

Bei einem weiteren Versuch wurden 67,2% bei Zimmertemperatur abspaltbare Salzsäure gefunden, entsprechend einem so hohen Gehalt an Camphenhydrochlorid; ein dritter Versuch ergab 70,95%.

In einem anderen Ansatz waren 7,7 g Borneol mit 11 g $PCl_5$ umgesetzt und ein bei 105—106° schmelzendes Chlorid erhalten. 726,8 mg dieses Chlorids wurden mit 20 cm³ n/2 KOH 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Es waren, wie sich aus der nachfolgenden Titration ergab, 7,91 cm³ Lauge verbraucht worden, entsprechend 122,61 mg HCl = 79,6% = Camphenhydrochlorid + Isobornylchlorid (siehe auh Versuch mit Chlorid Schmelzp. 140—144°).

7,7 g l-Borneol wurden wie angegeben mit einer Mischung von 11 g reinem $PCl_5$ und 0,56 g $FeCl_3$ in 20 cm³ reinem Äther umgesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Erhalten 4,8 g Chlorid Schmelzp. 135—136 $[\alpha]_D = +8^0$ in Äther.

999,8 mg Chlorid mit 30 cm³ alk. KOH bei Zimmertemperatur 1 Std. stehen gelassen und austitriert. Es wurden an n/2 HCl verbraucht: 21,08 cm³. Es wurden also 24,3% der im Chlorid enthaltenen Salzsäure abgespalten, es bestand also zu 1/4 aus Camphenhydrochlorid.

760,6 mg wurden 1¼ Std. mit 20 cm³ n/2 alkohol. KOH auf dem Wasserbad erhitzt und mit Salzsäure austitriert. Verbrauch an Lauge 8,79 cm³, entsprechend 136,25 mg abspaltbarer Salzsäure, d. s. 91,5% der Gesamtsalzsäure. Das Chlorid besteht also aus 24,3% Camphenhydrochlorid, 67,2% Isobornylchlorid, 8,5% Bornylchlorid, falls in dem titrierten Chlorid kein Camphen enthalten war.

### Umsetzungen des Menthylchlorids.

20 g Menthylchlorid $\alpha_D = -21,2^0$ wurden mit 7 g $CaCO_3$ und 32 g abs. Äthylalkohol 180 Std. auf dem Wasserbad gekocht, das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgeschüttelt, in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Ätherlösung und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf von 4,1 g, der bei 16 mm zwischen 55—60° überging, wurde der Hauptanteil (14,2 g) bei 85° aufgefangen. $\alpha_D = -31,02^0$.

20 g desselben Chlorids wurden mit derselben Menge Alkohol und $CaCO_3$ 6 Std. im Autoklaven auf 150—160° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes hatte die Vakuumdestillation bei 14,5 mm folgendes Ergebnis:

1. 60—62° 3,7 g $\alpha_D = +13^0$
2. Zwischenlauf
3. 88—91° 9,1 g $\alpha_D = -42,7$ g, 19,33% Cl.

20 g Menthylchlorid $\alpha_D = -45,2^0$ wurden mit 25 g abs. Methylalkohol und 8 g Calciumcarbonat zusammen im Autoklaven 65 Std. auf 180—190° erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser öfter durchgeschüttelt und nach der üblichen Aufarbeitung destilliert.

Destillation 13 mm.

1. 51—52° 10 g $\alpha_D = +29,6$
2. Zwischenlauf
3. 71—76° 3 g $\alpha_D = -31,2^0$.

Die Methoxylbestimmung der letzten Fraktion ergab 83,4% Äther. Gef. 15,2% Methoxyl theor. 18,21%.

13 g Natrium wurden in 100 $cm^3$ abs. Alkohol gelöst und mit diesem Alkoholat 25 g Menthylchlorid $\alpha_D = -45{,}9^0$ 48 Std. auf 120—125° erhitzt, dann mit Wasser durchgeschüttelt, in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert.

Destillation 11 mm.

1. 55—57° 4,8 g $\alpha_D = +99{,}75^0$
2. Zwischenlauf
3. 86° 17,3 g $\alpha_D = -46{,}25^0$.

Das bei dieser Umsetzung anfallende Menthen zeigte nach nochmaliger Destillation über Natrium einen Drehwert von $+101{,}82^0$.

3,5 des Menthens wurden mit 3,5 g Alkohol und 2 g p-Toluolsulfonsäure 24 Std. gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation war der Drehwert $\alpha_D = +98{,}5^0$. Wegen der geringen Menge konnte es nicht noch einmal über Natrium destilliert werden.

Das bei der Zersetzung des Menthylchlorids mit Alkohol erhaltene Menthen drehte nach der Destillation über Natrium $+27{,}87^0$.

5 ccm des Menthens wurden mit 5 ccm abs. Alkohol und 2,5 g p-Toluolsulfonsäure 24 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der Destillation gingen 2,5 g bei 12 mm zwischen 53 und 54° über $\alpha_D = +26{,}8^0$. Das Menthen bestand also aus etwa 27% $\Delta_2$- und 73% $\Delta_3$-Menthen, das schon nahezu vollständig racemisiert war.

Aus einer Reihe von Umsetzungen zwischen l-Menthylchlorid und Methylalkohol unter Zusatz von $CaCO_3$ wurden die Ätherfraktionen gesammelt und nochmals destilliert. Es wurden insgesamt etwa 15 g Substanz erhalten, die zu 78% aus Menthylmethyläther bestand.

8 g dieses rohen Äthers wurden mit 2 g Phthalsäureanhydrid, entsprechend einem angenommenen Mentholgehalt von 20%, in einem Ölbad 5 Std. auf 130—140° erhitzt. Dann wurde das noch warme Reaktionsprodukt in Sodalösung gegeben und ausgeäthert. Der Äther wurde nochmals mit Karbonatlösung gewaschen, mit Wasser wiederholt durchgeschüttelt und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rest im Vakuum destilliert.

Erhalten: Sdp.$_{14}$ mm 70—74° 6 g.

Aus der Karbonatlösung konnte kein Ester herausgearbeitet werden. Es war also kein Menthol in der Ätherfraktion gewesen.

Die so erhaltenen 6 g Äther wurden in 15 ccm Cyclohexan gelöst und 1,2 g Natriumschnitzel zugegeben. Dann wurden 4 g Quecksilberdiäthyl in 5 ccm Cyclohexan langsam zugetropft und anschließend noch 2 Std. zum Sieden erhitzt Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden 4,6 g einer flüssigen Substanz erhalten, die nun mit 5 g Phthalsäureanhydrid 5 Std. auf 130—140° erhitzt wurde. Nach der für Phthalester üblichen Aufarbeitung konnten aber nur ganz wenige Milligramme Ester gewonnen werden, dessen Schmelzpunkt zu 130—137° festgestellt wurde.

Da d-Neomenthol mit Phthalsäureanhydrid nicht leicht verestert, sollte versucht werden, aus dem Produkt mit 3,5 Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin eine größere Menge Ester herauszuarbeiten. Etwa 3 g Reaktionsprodukt, die nach der Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid erhalten wurden, wurden mit 5 g Dinitrobenzoylchlorid in 25 ccm reinem Pyridin 3 Tage stehen gelassen. Dann wurde mit 20%iger Schwefelsäure und Äther versetzt und der Äther mehrmals mit verd. Schwefelsäure und zum Schluß mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Aber auch hier konnte nur eine ganz geringe Menge Ester erhalten werden.

Es wurde daher nun der Versuch unternommen, aus dem restlichen Produkt durch wiederholte Vakuumdestillation möglichst reinen Äther zu erhalten, um daraus einen Rückschluß auf seine quantitative Zusammensetzung zu ermöglichen.

Der Äther $\alpha_D = -24{,}90°$ wurde über Natrium destilliert. Es wurden bei 14 mm 2 Fraktionen aufgefangen:

1. bis 75°
2. 75—78° $\alpha_D = -21{,}15°$ (80% Äther).

Nach fünfmaliger Destillation wurde als zweite Fraktion eine Substanz aufgefangen, die zu 93,4% aus Äther bestand:

E. 20,89 mg; 6,88 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$;
$OCH_3$: ber. 18,23% gef. 17,02%.

Die Drehung wurde zu $\alpha_D = -20{,}95°$ gefunden. Das besagt aber, daß der Äther zu etwa 60% aus d-Neomenthyl und zu 40% aus l-Menthyläther bestand.

### Toluolsulfonsäureester vom Borneol.

51 g Borneol $\alpha_D = -4{,}5°$ wurden in 150 ccm Pyridin gelöst und dazu 65 g p-Toluolsulfochlorid gegeben und stehen gelassen. Dann wurden 150 cm Schwefelsäure in 1 L Eiswasser gelöst und die Reaktionslösung mit dieser Schwefelsäuäre durchgeschüttelt; der Ester schied sich hierbei aus. Es wurde nun mit

Äther aufgenommen, und nach mehrfachem Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Karbonatlösung wurde die Ätherlösung getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Das zurückbleibende Kristallisat zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus abs. Alkohol einen Schmelzpunkt von 80,5°. Der Ester erwies sich als optisch inaktiv.

S. E. 21,598 mg; $BaSO_4$: 16,645 mg
S: ber. 10,61% gef. 10,58%.

31 g Borneol p-Toluolsulfonsäureester, 52 g abs. Alkohol und 7 g $CaCO_3$ wurden 48 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, die Ätherlösung getrocknet und nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei 14 mm destilliert.

1. 50° 7 g Schmpkt. 47—48° Camphen.
2. 86—89° 3 g Äther.

Dieser Äther wurde mit 0,3 g Natriumschnitzeln zusammen mit 5 ccm Cyclohexan übergossen und langsam eine Lösung von 1,3 g Quecksilberdiäthyl in Cyclohexan zugegeben. Nach dem Zersetzen mit Wasser, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels wurden etwa 100 mg eines festen Produktes erhalten, dessen Schmelzpunkt zu 151—153° gefunden wurde. Eine Mischprobe dieses Stoffes mit reinem Camphenhydrat gab keine Schmelpunktsdepression. Es ist also aus diesen Ergebnissen zu folgern, daß der erhaltene Äther Camphenhydratäthyläther war.

13 g Natrium wurden in 100 ccm abs. Alkohol gelöst und darin 40 g Toluolsulfonester vom Borneol aufgelöst und 8 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach anschließender Wasserdampfdestillation, der üblichen, oben beschriebenen Aufarbeitung, wurde im Vakuum destilliert.

Es ergaben sich 2 Fraktionen, von denen die eine bei 212° schmolz und sich als reines Borneol erwies. Die andere Fraktion war nicht einheitlich. Jedenfalls enthielt sie Bornylen und wahrscheinlich auch etwas Camphen. Mengenmäßig war die erste Fraktion bei weitem die größere.

# Lebenslauf.

Ich wurde am 23. Juli 1914 in Glogau geboren. Mein Vater, der Lehrer Franz Pietrzok starb während des Polenaufstandes 1919 in Podau Kr. Znin. Weihnachten desselben Jahres wurde meine Mutter aus Polen ausgewiesen und ließ sich später in Schömberg, Kr. Landeshut/Schles. nieder. Ostern 1920 trat ich in die dortige Volksschule ein; von 1924 ab besuchte ich die Oberrealschule in Landeshut, an der ich 1933 meine Reifeprüfung ablegte. Anschließend leistete ich mein freiwilliges Werkhalbjahr beim Arbeitsdienst ab und begann im Wintersemester 1933/34 mein Chemiestudium an der Universität Breslau. Im Februar 1937 legte ich das erste chemische Verbandsexamen ab und im April 1938 den zweiten Teil. Anschließend begann ich die vorliegende Arbeit im organisch-chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.

Meine akademischen Lehrer waren: Hückel, J. Meyer, Schaefer, Spangenberg, Suhrmann, Neumann, Neunhoeffer, Voß, Haberland. Allen meinen Lehrern bin ich zu stetem Dank verpflichtet, ganz besonders aber möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Hückel danken für die tatkräftige Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ, und für das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.